



TITLE:

自律構造変化を伴う開放系とその確率過程 (確率過程論と開放系の統計力学 II)

AUTHOR(S):

松野, 孝一郎

CITATION:

松野, 孝一郎. 自律構造変化を伴う開放系とその確率過程 (確率過程論と開放系の統計力学 II). 数理解析研究所講究録 1980, 405: 272-287

ISSUE DATE:

1980-11

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/102325>

RIGHT:

自律構造変化を伴う開放系とその確率過程

東洋大 工, 長岡技科大 工(現) 松野孝一郎

1 はじめに

実験室で実現可能な前生物学的分子進化の例として良く知られている反応の一例に, ホルムアルデヒド CH_2O から種々の単糖類(例, グルコース $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) が生成される反応がある。しかも, この反応を Ca^{++} イオンを含む溶液中にて遂行させる時, ホルムアルデヒドからグリセルアルデヒド $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ が生成される反応は生成物グリセルアルデヒドに関して二次の自己触媒になっていることが Decker 等^{1,2)} によって認められている。この観測事実から次の問いが提起される。「自己触媒の次数は時間に関して不変なのか? 不変でないとするならば如何なる運動過程に従って変化するのか?」

自己触媒の次数が不変であるとするならば, あらかじめ次数の異なる種々の自己触媒反応が与えられており, 偶々二次の自己触媒が支配的であったことを示すことになる。この場合, 反応機構, 反応生成物が時間と共に変化するという(前生物学的)分子進化の考え方は否定されてしまう。一方, 分子進

化を経験事実として認めるとするならば、反た機構、反た生成物が時局と共に変化し得ることになり³⁾、その変化を与える運動過程を明らかにすることが新たに必要となつて来る。以下において、この運動過程を明らかにすることを試みる。

2 不均衡動力学

分子進化の様に自律的に構造を変化させて行く開放系においては、その系の動態を記述し得る運動方程式が自らの方程式の構造、形を改変して行くことになる。構造が不変となる運動方程式を想定し得ない運動過程を対象とする限り、個々の運動方程式の形に依存しない運動素過程を明瞭にすることが必要となる。この場合、参照すべき一つの規範は各種の保存則である。保存則は個々の運動方程式とは独立に常に満足されなければならない物理条件だからである。

簡単のため、一種類の分子から構成されている系 S を考えてみる。 S へは外界より質量にして単位時局当り $u^{(in)}$ という割合で同一分子が流入し、 S から外界に $u^{(out)}$ という割合で流出するとするならば、 S の内部にある分子の総質量 M は

$$\dot{M} = u^{(in)} - u^{(out)} \quad (1)$$

と記される質量保存則、あるいは、連続の式に従うことにな

る。今、仮に $u^{(in)}$ は何等かの外部条件によって固定され、
 $u^{(out)}$ は質量作用の法則

$$u^{(out)} = kM \quad (2)$$

に従うものとする。ここでパラメータ k は S と外界との相互作用の結果を集約することによって得られたものになっている。

相互作用パラメータ k が何等かの理由でもって一定値を維持しているとするならば、質量保存則 (1) は運動方程式

$$\dot{M} = u^{(in)} - kM \quad (3)$$

に帰着する。しかし、一般には、 S と外界との相互作用の仕方に、即ち、相互作用パラメータ k の値に任意性があり、時間の経過と共にどの相互作用に特定されるかは、質量保存則を満たさなければならない、という制約を除いて不明である。そこで、 S と外界との相互作用の仕方に対して質量保存則が課す制約を明らかにすることを試みてみる。

質量保存則 (1) は

$$\Delta \dot{\mathcal{F}} \equiv u^{(in)} - kM - \dot{M}_{Acc} \quad (4)$$

$$= 0 \quad (5)$$

と書き換えられる。ここで、 \dot{M}_{Acc} は S 内での単位時間当りの分子の蓄積量を表わしている。 \dot{M}_{Acc} の変化は蓄積質量 M 、又は、相互作用パラメータ k が変ることによってのみ誘起される($u^{(in)}$ は簡単のため一定と仮定されている)。

今、仮に不均衡

$$\Delta \dot{y} \neq 0 \quad (6)$$

が発生したとしても、これは直ちに補償され、均衡が回復されなければならない。さもなければ、質量保存則は破られてしまう。この不均衡補償は相互作用パラメータ k 、蓄積質量 M 、又は、単位時間当りの蓄積流量 \dot{M}_{Acc} の改変によってのみ遂行される。更に、不均衡は直ちに補償されなければならないから、最も速い過程がこの不均衡補償過程を支配している。即ち、相互作用パラメータ k の改変に基づく補償過程が支配することになる。相互作用パラメータ k の改変は外界と相互作用する系 S の量子状態の遷移によって任意の速度でもって実現されるが、蓄積量 M 、及び、蓄積流 \dot{M}_{Acc} はその慣性の故に速い改変には常に抗している。しかも、 \dot{M}_{Acc} の変化は相互作用パラメータ k 、又は、蓄積量 M の変化によってのみ誘起される。

これまでの過程をまとめると次の様になる。

(i) 仮に不均衡 $\Delta\dot{y} \neq 0$ が発生したとしても相互作用パラメータ k が変ることによって直ちに不均衡が除去される。

(ii) k が変ることにより \dot{M}_{Acc} の値が変る。

(iii) \dot{M}_{Acc} が 0 でないならば、(無限小)有限時間後には M の値が変化し、新たな不均衡 $\Delta\dot{y} \neq 0$ が誘起される。

この (i) - (iii) の過程が繰返し遂行されることになる。不均衡補償過程 (i), (ii) が新たな不均衡 (iii) を生起せしめるというのは一見矛盾し、質量保存則を破っているかに見えるが、これは次の様にして解決される。新たに生起する不均衡 $\Delta\dot{y} \neq 0$ は常に実時間軸上での事前 *ex ante* に関する状態であり、事後 *ex post* においては常に均衡 $\Delta\dot{y} = 0$ が成立している。実時間軸上の任意の現在より見た過去においては均衡 $\Delta\dot{y} = 0$ 、あるいは、質量保存則が常に成立している。その結果が現在に後続する瞬間での不均衡の原因となっている。不均衡 $\Delta\dot{y} \neq 0$ は不均衡補償過程を誘起する原因であって、この過程の結果は実時間軸上の任意の現在から過去に及ぶ均衡状態である。しかし、不均衡補償過程は、更に、実時間軸上の任意の現在に後続する瞬間に新たな不均衡を誘起することになる。この様に実時間軸上での時間が経過することによって、常に質量保存則を満足する状態が結果として実現されることになる。

不均衡補償が離散点 $t_i = t_0 + i\Delta t$ ($i = \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots$, かつ, $\Delta t \rightarrow +0$) で行われるとするならば, $t = t_i - 0$ における不均衡

$$\Delta \dot{y}(t_i - 0) \neq 0 \quad (7)$$

は $t = t_i + 0$ における補償

$$\Delta k(t_i + 0) = \frac{\Delta \dot{y}(t_i - 0)}{M(t_i)} \quad (8)$$

によって除去される。そこで

$$\Delta k(t_i + 0) \equiv k(t_i + 0) - k(t_i - 0) \quad (9)$$

である。相互作用パラメータ k の変化により, 蓄積流量 \dot{M}_{Acc} は

$$\Delta \dot{M}_{Acc}(t_i + 0) = -\Delta k(t_i + 0) M(t_i) \quad (10)$$

で示される変化を受ける。但し

$$\Delta \dot{M}_{Acc}(t_i + 0) \equiv \dot{M}_{Acc}(t_i + 0) - \dot{M}_{Acc}(t_i - 0) \quad (11)$$

である。 $t = t_i + 0$ での補償は,

$$\dot{M}_{Acc}(t_i + 0) \neq 0 \quad (12)$$

が成立している限り，後続する瞬間 $t = t_{i+1} - 0$ において新たな不均衡

$$\dot{M}(t_{i+1} - 0) = -k(t_i + 0) \dot{M}_{Acc}(t_i + 0) \Delta t \quad (13)$$

を誘起せしめる。

質量保存則は相互作用パラメータ k に対して (8) ~ (13) で示された繰返し過程を制約として課すことになる。 $\Delta t \rightarrow 0$ の極限では (8) ~ (13) は

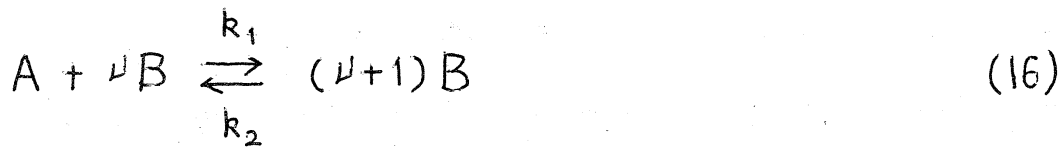
$$\dot{M} = - \int_{t_0}^t k M dt + \dot{M}(t_0 - 0) \quad (14)$$

$$k = \frac{k}{M} \left(\int_{t_0}^t k M dt - \dot{M}(t_0 - 0) \right) \quad (15)$$

という微積分方程式に帰着する。これは，系 S と外界との相互作用の仕方，即ち，相互作用パラメータ k の値に任意性がある時の質量保存則の表現となっている。

3 自己触媒反応

前節で展開された不均衡動力学を最も簡単な自己触媒反応に適用してみる。先ず，分子 A が分子 B に変換される自己触媒反応



を想定する。ここで ν はこの自己触媒反応が生成物 B に関して ν 次であることと表わしている。 k_1, k_2 は順方向, 逆方向の反応係数である。分子 A, B の単位体積あたりの密度を n_A, n_B とするならば, B の単位時間, 単位体積あたりの生成率は

$$\dot{n}_B^{(in)} = k_1 n_A n_B^\nu \quad (17)$$

となる。この流入量は, B から A への逆反応と B への蓄積流量の和

$$\dot{n}_B^{(out)} = k_2 n_B^{\nu+1} + \dot{n}_B^{(Acc)} \quad (18)$$

に均衡しなければならぬ。 $\dot{n}_B^{(Acc)}$ は単位時間, 単位体積あたりの蓄積量である。

質量保存則は連続の式

$$\Delta \dot{n}_B (\equiv \dot{n}_B^{(in)} - \dot{n}_B^{(out)}) = 0 \quad (19)$$

を要請することになる。仮に, 何らかの原因で不均衡

$$\Delta \dot{n}_B \neq 0 \quad (20)$$

が発生したとしても、この不均衡が直ちに除去されるべく系は自律的に作動する。さもないと質量保存則が破られてしまう。

不均衡の除去は蓄積流 $\dot{n}_B^{(Acc)}$ 、相互作用パラメータ k_1, k_2, ν のいずれかの調整を介して為され得る(簡単のため n_A は一定としてある)。この中で最も速い過程が不均衡補償過程を支配することになる。慣性を伴う量の変化はそれを伴わない量の変化に比して遅いことに留意するならば、不均衡補償は相互作用パラメータの改変を介して為されることが判明する。

一才、相互作用パラメータの値が確定したならば、蓄積流 $\dot{n}_B^{(Acc)}$ は制約条件

$$\dot{n}_B^{(Acc)} = k_1 n_A n_B^\nu - k_2 n_B^{\nu+1} \quad (21)$$

に従って変化する。

不均衡補償過程の動力学を明瞭にするため、相互作用パラメータ k_1, k_2, ν の値の調整は時間 $\Delta t (\rightarrow 0)$ の間隔毎に為され、時刻 $t=0$ における不均衡

$$\Delta n_B(t=0) \quad (\neq 0) \quad (22)$$

は時刻 $t+0$ でのパラメータ調整によって除去されるものとする。そのために、次の量

$$\Delta k_1(t) \equiv k_1(t+0) - k_1(t-0) \quad (23)$$

$$\Delta k_2(t) \equiv k_2(t+0) - k_2(t-0) \quad (24)$$

$$\Delta \nu(t) \equiv \nu(t+0) - \nu(t-0) \quad (25)$$

を定義する。時刻 $t+0$ での相互作用パラメータ調整は

$$\Delta k_1(t) = - \frac{\alpha_1(t) \Delta \dot{n}_B(t-0)}{n_A n_B^\nu} \quad (26)$$

$$\Delta k_2(t) = \frac{\alpha_2(t) \Delta \dot{n}_B(t-0)}{n_B^{\nu+1}} \quad (27)$$

$$\Delta \nu(t) = - \frac{\alpha_3(t) \Delta \dot{n}_B(t-0)}{(k_1 n_A n_B^\nu - k_2 n_B^{\nu+1}) \log n_B} \quad (28)$$

を満足している。ここで $\alpha_1(t)$, $\alpha_2(t)$, $\alpha_3(t)$ は

$$\alpha_1(t) + \alpha_2(t) + \alpha_3(t) = 1 \quad (29)$$

を満足する実数であることも除いて、それに課せられる条件は不明である。もし Δt が十分に小さく、二つ以上の補償過程が同時に進行することはないとすると、制約条件 (29) は

$$\begin{cases} \alpha_1^2(t) + \alpha_2^2(t) + \alpha_3^2(t) = 1 \\ (\alpha_1(t) - 1)(\alpha_2(t) - 1)(\alpha_3(t) - 1) = 0 \end{cases} \quad (30)$$

に帰着する。

時刻 $t+0$ のパラメータ調整は条件 (21) を介して蓄積流 $\dot{n}_B^{(Acc)}$ に変化をもたらす。今

$$\Delta \dot{n}_B^{(Acc)}(t) \equiv \dot{n}_B^{(Acc)}(t+0) - \dot{n}_B^{(Acc)}(t-0) \quad (31)$$

を定義するならば

$$\begin{aligned} \Delta \dot{n}_B^{(Acc)}(t) = & \Delta k_1(t) n_A n_B^\mu(t) - \Delta k_2(t) n_B^\mu(t) \\ & + \Delta \mu(t) (k_1(t) n_A n_B^\mu(t) - k_2(t) n_B^{\mu+1}(t)) \\ & \cdot \log n_B(t) \end{aligned} \quad (32)$$

が得られる。新たな蓄積流 $\dot{n}_B^{(Acc)}(t+0)$ が 0 でないならば、 $t+0$ の均衡化

$$\Delta \dot{n}_B(t+0) = 0 \quad (33)$$

はこれに後続する(無限小)有限時間の後に不均衡

$$\begin{aligned} \Delta \dot{n}_B(t+\Delta t-0) = & \mu k_1(t+0) n_A n_B^{\mu-1}(t) \dot{n}_B^{(Acc)}(t+0) \Delta t \\ & - (\mu+1) k_2(t+0) n_B^\mu(t) \dot{n}_B^{(Acc)}(t+0) \Delta t \end{aligned} \quad (34)$$

をもたらす。不均衡を補償することによって無限小時間後に再び不均衡が発生し、それを再び補償するという過程が際限なく継続することになる。

時間間隔 $\Delta t \rightarrow 0$ の極限で微分 \dot{k}_1 , \dot{k}_2 , $\dot{\nu}$ が定義されるときならば, 不均衡動力学の結果は次の通りになる。

$$\begin{aligned} \dot{n}_B(t) = & \int_{t_0}^t \{ \dot{k}_1(t') n_A n_B^{\nu}(t') - \dot{k}_2(t') n_B^{\nu+1}(t') \\ & + \dot{\nu}(t') (k_1(t') n_A n_B^{\nu}(t') - k_2(t') n_B^{\nu+1}(t')) \log n_B(t') \} \\ & \cdot dt' + \dot{n}_B(t_0 - 0), \end{aligned} \quad (35)$$

$$\dot{k}_1(t) = - \frac{\alpha_1(t) (\nu(t) k_1(t) n_A - (\nu(t)+1) k_2(t) n_B(t)) \dot{n}_B(t)}{n_A n_B(t)}, \quad (36)$$

$$\dot{k}_2(t) = \frac{\alpha_2(t) (\nu(t) k_1(t) n_A - (\nu(t)+1) k_2(t) n_B(t)) \dot{n}_B(t)}{n_B^2(t)}, \quad (37)$$

$$\dot{\nu}(t) = - \frac{\alpha_3(t) (\nu(t) k_1(t) n_A - (\nu(t)+1) k_2(t) n_B(t)) \dot{n}_B(t)}{(k_1(t) n_A n_B(t) - k_2(t) n_B^2(t)) \log n_B(t)}. \quad (38)$$

微積分方程式 (35) - (38) に従うことにより密度 n_B , 相互作用パラメータ k_1 , k_2 , ν が自己無撞着の仕方で定まることになる。但し, 不定パラメータ α_1 , α_2 , α_3 が含まれている。この不定パラメータに関し, 課せられた制約条件を満足しつつ, かつ, その範囲内で任意の仕方で時間発展を遂行し得るとするならば, α_1 , α_2 , α_3 は新たに一組の確率変数と

見出すことが出来る。しかも、外生原因ではなく、内生原因によって $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ が確率変数となっている。このランダムな変動を系の内部において生成する起原は不均衡を補償する動力学自体に求められる。

4 構造変化

自己触媒の反応を伴う運動機構(16)の構造変化は微積分方程式(35) - (38)に従う時間発展を示すが、その構造変化の性質の一部は微積分方程式を直接解くことなしに明らかにすることが出来る。微積分方程式(35)においては、いずれかの組の不等式

$$\begin{cases} \dot{n}_B(t) > 0 \\ k_1(t) n_A n_B^\nu(t) - k_2(t) n_B^{\nu+1}(t) > 0 \end{cases} \quad (39)$$

か、又は、

$$\begin{cases} \dot{n}_B(t) < 0 \\ k_1(t) n_A n_B^\nu(t) - k_2(t) n_B^{\nu+1}(t) < 0 \end{cases} \quad (40)$$

が成立している。ここにおいて、 $\Delta t \rightarrow 0$ の時

$$\Delta \dot{n}_B \simeq O(\Delta t) \quad (41)$$

が成立していることに留意している。

このことにより、次のいずれかの組の不等式

$$\begin{cases} \dot{n}_B(t_0 - 0) > 0 \\ \dot{k}_1(t) \geq 0 \\ \dot{k}_2(t) \leq 0 \\ \dot{\nu}(t) \geq 0 \end{cases} \quad (42)$$

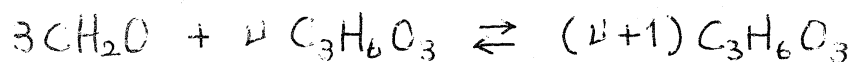
か、又は、

$$\begin{cases} \dot{n}_B(t_0 - 0) < 0 \\ \dot{k}_1(t) \leq 0 \\ \dot{k}_2(t) \geq 0 \\ \dot{\nu}(t) \geq 0 \end{cases} \quad (43)$$

が成立することが判明する。いずれの場合においても、自己触媒の次数 ν は時間に関して単調減少であることが導かれる。自己触媒反応は自律的に自己触媒の次数を増加させる性質を有していることが解る。

自己触媒次数を時間の経過と共に増加させる機構の基本は、質量流の連続を破る不均衡が空間内の任意の領域で生起し得る時、その領域と外界との相互作用の仕方を改変することによって均衡を復帰させることにある。

ホルムアルデヒド CH_2O が Ca^{++} イオン溶液中でグリセルアルデヒド $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ を生成する自己触媒反応



において ν が 2 であるとする観測事実は, $\nu=0, 1, 2, \dots$ として示される各種の自己触媒反応の内偶々 $\nu=2$ の反応が支配的であったのか, あるいは, ν の値が時間と共に増加し(初期状態では CH_2O のみであり, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ はまだ生成されていないからどこでの自己触媒反応次数は $\nu=0$ だけしかない), しかる後に $\nu=2$ に達したのか, を判別するには至っていない。しかし, 分子が進化するという事実を認めるとするならば, 換言すれば, 化学反応を規定する各種相互作用の強さ, 相互作用パラメータの値が時間と共に変り得るとするならば, 観測事実の解釈として, 自己触媒次数が時間と共に増加するとの見方が成立する。

本稿に示した不均衡補償に基づく運動過程は, 系と外界との相互作用の仕方を自ら改変し, 構造変化をもたらす機能を内蔵した運動モデルになっている。

参考文献

- 1) P. Decker, *Annals NY Acad. Sci.* 316 (1979), 236.
- 2) W. Heideman, P. Decker, R. Pohlmann, in *Origin of Life : Proc. 2nd ISSOL and 5th ICOL Meeting* (H. Noda ed.) (1978), pp. 625-630.
- 3) S.W. Fox and K. Dose, *Molecular Evolution and the Origin of Life*, Revised Edition, Marcel Dekker, New York, 1977.